بررسی ریزساختار لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه در آلیاژهای Al-1Mg و Al-6Mg *

سید امیر آذرمهر [۱] مهدی دیواندری [۲] حسین عربی [۳]

چکیده اگر چه حلالیّت اکسیژن در آلیاژهای آلومینیم مذاب نزدیک به صفر است، امّا سطح مذاب به‌سرعت در معرض هوا اکسید شده و یک لایه‌ی اکسیدی بر روی آن تشکیل می‌شود. روش ساندویچ اکسید- فلز- اکسید یکی از روش‌های مطالعه‌ی لایه‌های اکسید سطحی زمان کوتاه است. در این روش، هوا به‌وسیله‌ی دمنده با فشار ۰/۵ اتمسفر به درون مذاب دمیده شد و با تشکیل حباب هوا، سطح مذاب اطراف آن اکسید شد. با حرکت حباب‌های هوا درون مذاب حین انجماد و در مواردی که دو یا چند حباب در تماس با یک‌دیگر قرار گرفتند، حد فاصل دو حباب مجاور به‌عنوان نمونه‌ی ساندویچ اکسید- فلز- اکسید در نظر گرفته شد. در این تحقیق، نمونه‌هایی از آلیاژهای *Al-1Mg* و *Al-6Mg* به‌وسیله‌ی میکروسکپ الکترونی روبشی بررسی شدند. مشاهدات نشان دادند که در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم با یک درصد وزنی منیزیم، احتمال تشکیل لایه‌ی بلوری اکسید آلومینیم و ریزدانه‌های اکسید منیزیم در کنار هم وجود دارد، امّا در آلیاژ *Al-6Mg* تنها اکسید منیزیم با ساختار لایه‌ای و به‌شکل ریزدانه در سطح تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه، لایه‌ی اکسید سطحی، ساندویچ اکسید- فلز- اکسید، اکسید منیزیم، اکسید آلومینیم.

An Investigation of the Microstructure of Short Time Oxide Film in Al-1Mg and Al-2Mg Alloys

S. A. Azarmehr M. Divandari H. Arabi

Abstract

Although the solubility of oxygen in molten aluminum alloys is said to be negligible, the fresh surface of the melt oxidizes quickly in the air and an oxide film is formed on the melt surface. Oxide-metal-oxide sandwich technique is a method for the study of short-time surface oxide films. In this research, air was blown at 0.5 atmosphere into the melts of Al-1Mg and Al-6Mg alloys by means of a compressor in order to form air bubbles within the melts. The sandwiches of oxide-metal-oxide were formed at locations where these bubbles reach each other. Some of the characteristics of these films inside the bubbles were evaluated using the scanning electron microscope. In Al-1Mg alloy, the formation of crystalline aluminum oxide as well as the granules of magnesium oxide at the same time was confirmed whereas the magnesium oxide in the form of layer and granule was detected for the case of Al-6Mg alloy.

Key Words Short-Time Oxide Film, Surface Oxide Film, Oxide-Metal-Oxide Sandwich, Magnesium Oxide, Aluminum Oxide.

.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۶/۱۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۰/۸/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(1) نویسنده مسوول: کارشناس ارشد، گروه ریخته‌گری، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم وصنعت ایران

(2) دانشیار، گروه ریخته‌گری، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم وصنعت ایران

(3) استاد، گروه ریخته‌گری، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم وصنعت ایران

مقدمه

شرایط اکسایش مذاب هنگام بارریزی نسبت به مذاب ساکن درون کوره متفاوت است. مذابی که درون قالب ریخته می‌شود در حال سرد شدن است، امّا مذاب درون کوره در دمای ثابت نگه‌داشته می‌شود. به‌عبارت دیگر، زمان اکسایش در حالت اول کوتاه و در حالت دوم طولانی خواند بود. بخش عمده‌ی تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی اکسایش مذاب آلیاژهای آلومینیم مربوط به مذاب‌هایی است که در لحظه‌های متفاوت در شرایط سکون و دمای ثابت قرار داشته‌اند [17,18]. تعداد تحقیقات انجام شده تاکنون در زمینه‌ی اکسایش کوتاه مدّت مذاب در حال حرکت اندک بوده و به‌نظر می‌رسد که به انجام تحقیقات بیش‌تری در این زمینه نیاز است.

بر اساس گزارش‌های ارائه شده در زمینه‌ی اکسایش بلند مدّت مذاب ساکن آلومینیم، نخست لایه‌ی بی‌شکل اکسید آلومینیم بر روی مذاب تشکیل می‌شود. بلورهای اکسید آلومینیم γ پس از مدّتی در میان این لایه‌ی بی‌شکل شروع به جوانه‌زنی و رشد می‌کنند. به‌این ترتیب، لایه‌ی اکسید آلومینیم γ جای‌گزین لایه‌ی اکسید آلومینیم بی‌شکل می‌شود. در پایان و پس از سپری شدن دوره‌ی نهفتگی بعدی، استحاله‌ی فازی تبدیل اکسید آلومینیم γ به اکسید آلومینیم α رخ می‌دهد [1,2].

عناصر آلیاژی سازوکار و نرخ اکسایش آلومینیم را می‌توانند تغییر دهند. منیزیم یکی از عناصر حساس به اکسایش است و در صورت افزوده شدن، نرخ اکسایش آلومینیم را افزایش می‌دهد. بر اساس گزارش‌هایی که پیرامون اکسایش مذاب ساکن Al-Mg در زمان‌های طولانی ارائه شده‌اند، نخستین لایه‌ی اکسیدی که بر روی مذاب آلومینیم- منیزیم تشکیل می‌شود از نوع بی‌شکل است [8-3]. در حالی‌که اغلب محققان این لایه‌ی بی‌شکل را اکسید منیزیم معرفی کرده‌اند، [7-3]، امّا گزارش‌های دیگری نیز وجود دارند که به تشکیل اکسید آلومینیم بی‌شکل دلالت دارند [8]. مطابق این گزارش‌ها، بلورهای اکسید منیزیم در میان لایه‌ی اکسیدی بی‌شکل و در نتیجه‌ی مهاجرت یون‌های منیزیم به‌سمت سطح مذاب تشکیل می‌شوند. با گذشت زمان، سطح لایه‌ی اکسیدی با لایه‌ای از اکسید منیزیم (MgO) بلوری پوشیده می‌شود. به‌دلیل شیب فعالیّت منیزیم به‌سمت سطح مذاب، مهاجرت یون‌های منیزیم به‌طرف لایه‌ی اکسیدی ادامه می‌یابد. در پایان و با کاهش غلظت منیزیم تا مقادیر بحرانی، یون‌های فلزی آلومینیم فرصت می‌یابند تا با لایه‌ی اکسید منیزیم و یون‌های اکسیژن واکنش داده و به‌این ترتیب، بلورهای اسپینل $MgAl_2O_4$ با اکسایش منقطع در زیر لایه‌ی اکسید منیزیم تشکیل می‌شوند [8-4]. با این‌حال، گزارش‌هایی مبنی بر حضور اسپینل بر روی سطح مذاب نیز ارائه شده‌اند [3].

وایتمن و فِری، [9]، یکی از نخستین تحقیقات را بر روی اکسایش آلومینیم و آلیاژهای آن در شرایط دینامیکی انجام داده‌اند. در این تحقیق، حباب‌های گاز دی اکسید کربن درون مذاب فرستاده شده و تغییرات ترکیب گاز به‌وسیله‌ی طیف سنج جرمی ثبت شده است. با تحلیل ترمودینامیکی تغییرات گاز، نشان داده شده است که ضخامت میانگین لایه‌ی اکسیدی پیش از پاره شدن سطح مذاب در محدوده‌ی ۲ تا ۳۰ نانومتری قرار داشته است. بنا بر نتایج گزارش نامبردگان، در آلیاژهای آلومینیم با ۰/۳ تا ۱ درصد وزنی منیزیم، آلومینیم و منیزیم با هم اکسید می‌شوند، ولی در آلیاژهای محتوی بیش از ۱ درصد وزنی منیزیم، تنها منیزیم اکسید می‌شود [9]. در تحقیق دیگری که در زمینه‌ی اکسایش کوتاه مدّت مذاب آلومینیم انجام شده است، تأثیرات لایه‌های اکسیدی دولایه بر روی خواص قطعات ریختنی، و ویژگی‌های این لایه‌ها از جمله مورفولوژی سطحی، ضخامت و تردی، بررسی شده‌اند [10-20].

در نخستین تحقیقاتی که در زمینه‌ی لایه‌های اکسیدی دولایه انجام شده است، تأثیر آن‌ها بر روی

خواص مکانیکی قطعات ریخته شده به‌شکل متلاطم بررسی شده است. بر اساس نتایج گزارش‌های ارائه شده، لایه‌های اکسیدی زمان کوتاه در آلیاژهای مختلف سطوح چین خورده‌ای دارند. چروکیدگی و تاخوردگی دو نوع از این چین خوردگی‌ها در لایه‌های اکسیدی زمان کوتاه هستند [11-23]. چروکیدگی در نتیجه‌ی وجود اختلاف میان ضریب‌های انقباض آلیاژ مذاب و لایه‌ی اکسید سطحی که ماهیّتی غیر فلزی (سرامیکی) دارد، به‌وجود می‌آید، در حالی‌که تاخوردگی به‌دلیل ایجاد تنش‌های مکانیکی ناشی از حرکت متلاطم مذاب حین پر شدن قالب رخ می‌دهد [23].

در این پژوهش، یکی از روش‌های بررسی لایه‌های اکسیدی زمان کوتاه با تهیه‌ی نمونه‌ی ساندویچی اکسید- فلز- اکسید، به‌کار گرفته شده است. این روش به‌وسیله‌ی یکی از نویسندگان این مقاله و در روند مطالعه‌ی تأثیر حرکت حباب در مذاب آلومینیم در حال انجماد، ابداع شده است [14]. در این مطالعه، نشان داده شد که در محل برخورد دو حباب هوا در مذاب لایه‌ی بسیار نازکی از مذاب در میان آن‌ها باقی‌مانده و منجمد می‌شود. دو سطح بالایی و پایینی لایه‌ی فلزی به‌وسیله‌ی لایه‌های اکسیدی بسیار نازک پوشانده شده‌اند (ساندویچ اکسید- فلز- اکسید)، به‌گونه‌ای که در تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی فلز محبوس شده از زیرلایه‌ی اکسیدی قابل تشخیص است. با توجه به ویژگی‌های نمونه‌های ساندویچی اکسید- فلز- اکسید، از روش فوق‌الذکر برای مطالعه‌ی مورفولوژی سطحی لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه و نیز، چگونگی انجماد برخی از آلیاژهای آلومینیم- منیزیم، استفاده شده است. [14-18,23]. در این پژوهش، ریزساختار لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه در آلیاژهای Al-1Mg و Al-6Mg با این روش بررسی شده است.

روش تحقیق

برای تهیه‌ی مذاب در این پژوهش، از شمش‌های آلومینیم و منیزیم خالص تجاری استفاده شد. برای تهیه‌ی مذاب، نخست آلومینیم در کوره‌ی بوته‌ای (آلومینایی) به دمای ۷۸۰ °C رسانده شد. سپس برای آلیاژسازی، میزان محاسبه شده‌ای از شمش منیزیم تنها لحظاتی پیش از ذوب‌ریزی به مذاب آلومینیم اضافه شد و به‌کمک همزن برقی، درون مذاب به‌شکل یک‌نواخت حل شد. ترکیب شیمیایی آلیاژهای استفاده شده در این تحقیق که به‌وسیله‌ی کوانتومتری به‌دست آمده‌اند، در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی (به درصد وزنی) آلیاژهای استفاده شده در این تحقیق

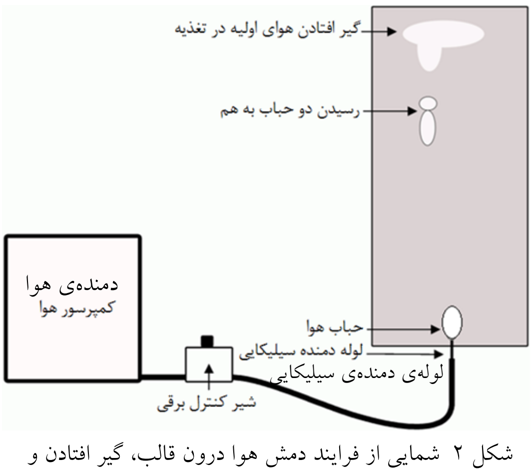
آلیاژ	آلومینیم	منیزیم	سیلیسیم	آهن
Al-1Mg	۹۸/۶۵۰	۰/۹۸۴	۰/۰۸۴	۰/۱۱۳
Al-6Mg	۹۲/۴۳۰	۶/۰۸۷	۰/۲۵۱	۰/۲۰۵



شکل ۱ مدل صفحه‌ای مورد استفاده در آزمایش‌ها

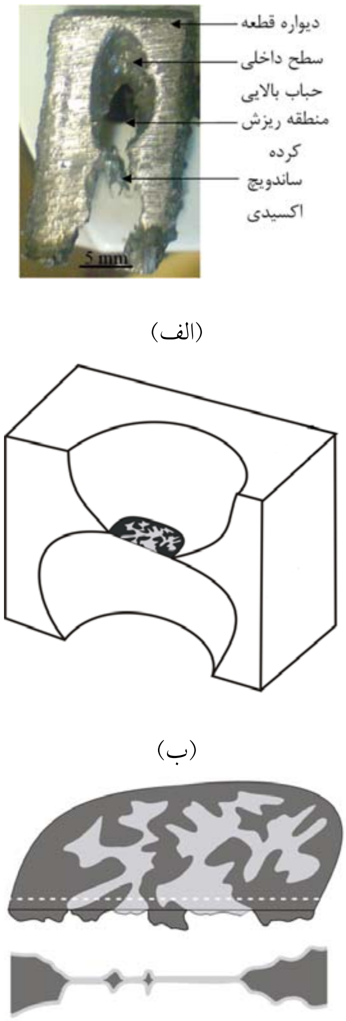
برای تهیه‌ی قالب، از مدل صفحه‌ای با سیستم راهگاهی کف‌ریز (شکل (۱)) استفاده شد. قالب‌گیری در این

مدل با استفاده از ماسه‌ی CO_2 و به‌روش دستی انجام شد. برای ارسال هوا درون مذاب و تشکیل حباب در آن، از دمنده‌ی هوا که به شیر کنترل برقی مجهز بود استفاده شد. از آنجا که لوله‌ی پلاستیکی درون قالب حین ذوب‌ریزی از بین می‌رود، از لوله‌ی سیلیکایی با مقاومت قابل ملاحظه در دماهای بالا استفاده شد. لوله‌ی سیلیکایی به قطر درونی ۱ میلی‌متر، از وسط راه‌باره به محفظه‌ی پایینی نمونه فرستاده شد.
هم‌زمان با شروع بارریزی، هوا با فشار ۰/۵ اتمسفر به‌وسیله‌ی دمنده و به‌شکل کنترل شده توسط شیر کنترل برقی از طریق لوله‌ی سیلیکایی به‌درون مذاب دمیده شد. در این شرایط، امکان تماس دو یا چند حباب با یک‌دیگر وجود دارد. شمایی از سیستم دمش حباب به‌همراه مراحل احتمالی حرکت آن درون مذاب، به‌خصوص امکان برخورد دو حباب به یک‌دیگر، در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ شمایی از فرایند دمش هوا درون قالب، گیر افتادن و تماس حباب‌ها درون مذاب در حال انجماد

محل تماس دو حباب به یک‌دیگر بر روی قطعه بریده شد و پس از پوشش‌دهی سطوح آن با طلا، ویژگی‌های ساختاری آن با میکروسکپ الکترونی روبشی نوع TESCAN-WEGA II بررسی شد. برش نمونه به‌صورت تصادفی و به‌کمک اره لنگ انجام شد. تصویری از یک نمونه‌ی واقعی و طرح‌هایی از آن پس از برخورد دو حباب، در شکل (۳) نشان داده شده‌اند.



(پ)

شکل ۳ (الف) تصویری از نمونه‌ی آماده شده برای بررسی با میکروسکپ الکترونی روبشی، و طرح‌هایی از نمونه‌ی بریده شده از قطعه (ب)، و ساندویچ اکسید- فلز- اکسید از نمای بالا به‌همراه نمای جانبی مقطع مشخص شده در آن (پ)

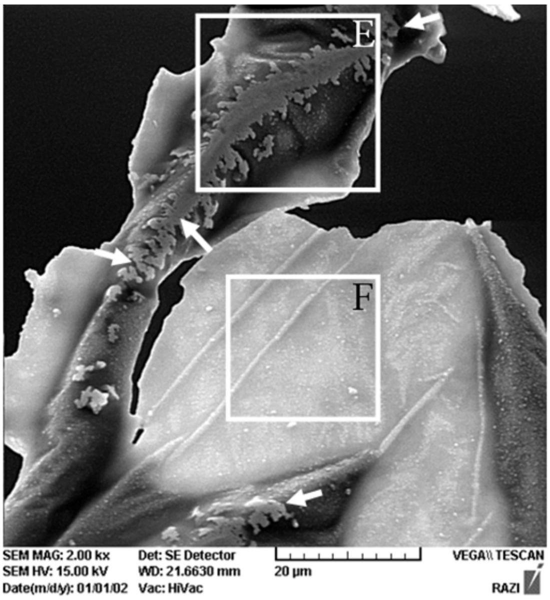
نتایج

بخشی از ساندویچ اکسید- فلز- اکسید تهیه شده از آلیاژ Al-1Mg در شکل (۴- الف) نشان داده شده

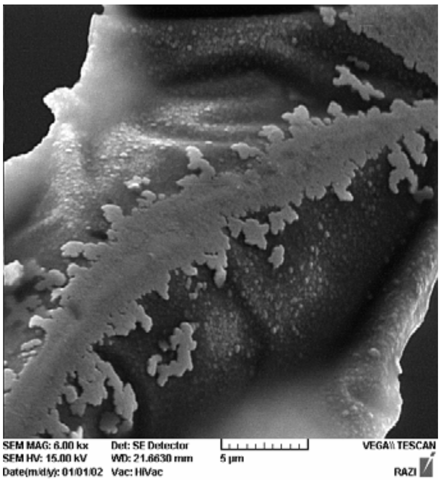
است. نازکی لایه شرایطی را فراهم می‌کند که مذاب گیر افتاده و منجمد شده به‌شکل دندریتی بین دو لایه‌ی اکسیدی، کاملاً قابل مشاهده و تشخیص است [14-18,23]. در این تصویر، سه ناحیه به رنگ‌های سفید (A)، خاکستری (B) و مشکی (C) مشاهده می‌شوند. بخش‌هایی از ساندویچ اکسید- فلز- اکسید که در آن دو لایه‌ی اکسیدی خیلی به یک‌دیگر نزدیک شده‌اند، به رنگ سفید دیده می‌شوند (ناحیه‌ی A). مناطق خاکستری که در میان مناطق سفید حضور دارند (ناحیه‌ی B)، مذابی هستند که در میان لایه‌های اکسیدی محبوس و منجمد شده‌اند. مناطق سیاه رنگ در تصویر (ناحیه‌ی C) بخش‌هایی از ساندویچ اکسید- فلز- اکسید هستند که در حین نمونه‌برداری دچار ریزش شده است. سایر محققان مشاهداتی از این نوع را در آلیاژهای دیگر نیز گزارش کرده‌اند [14-18]. از دیگر موارد قابل مشاهده در این تصویر می‌توان به چین‌خوردگی سطح لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه اشاره کرد.



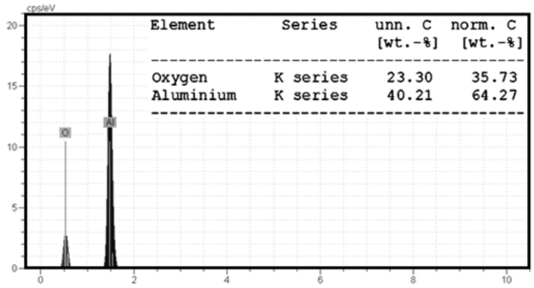
شکل ٤- الف



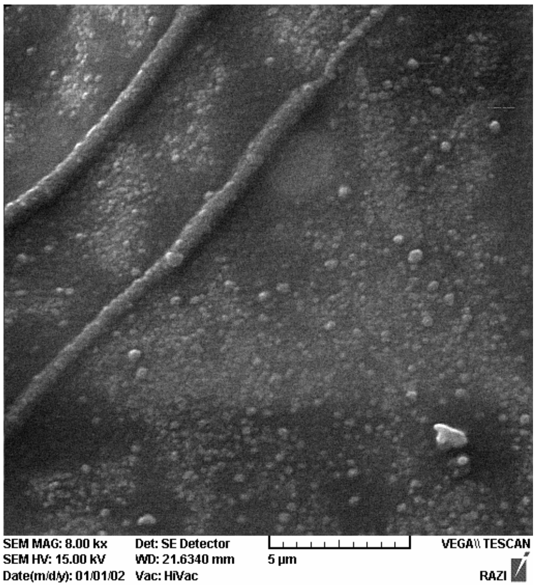
٤- ب



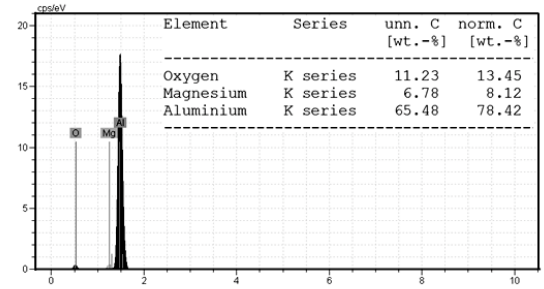
٤- پ



٤- ت



٤- ث



٤- ج

شکل ٤ (الف): بخشی از سطح تماس دو حباب نزدیک به‌هم در آلیاژ Al-1Mg، (ب): بزرگ‌نمایی بالاتر از ناحیه‌ی D در شکل الف، (پ): بزرگ‌نمایی بالاتر از ناحیه‌ی E در شکل ب نشان‌گر تشکیل لایه‌ی بلوری اکسیدی، (ت): طیف EDS به‌دست آمده از بخشی از لایه‌ی بلوری، (ث): بزرگ‌نمایی بالاتر از ناحیه‌ی F در شکل ب نشان‌دهنده‌ی تشکیل بلورهای شبه کروی اکسیدی در سطح، و (ج) طیف EDS به‌دست آمده از یکی از بلورهای شبه کروی

شکل (٤- ب)، ناحیه‌ی D در شکل (٤- الف) را در بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد. در این تصویر، چین‌خوردگی‌هایی از نوع تاخوردگی در نواحی سفید دیده می‌شوند. در شکل (٤- ب)، دو ریزساختار متفاوت در سطح لایه‌ی اکسیدی وجود دارند که در شکل‌های بعدی با وضوح بالاتری دیده می‌شوند.

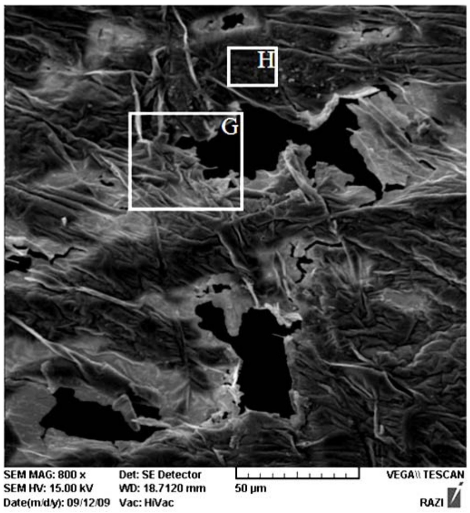
ناحیه‌ی E در شکل (٤- ب)، در بزرگ‌نمایی بالاتر در شکل (٤- پ) نشان داده شده است. در این شکل، لایه‌ی بلوری نسبتاً پیوسته به‌همراه بلورهای منفرد کروی شکل در مناطق اطراف آن مشاهده می‌شود. طیف EDS مربوط به بخشی از لایه‌ی بلوری در شکل (٤- ت) ارائه شده است. مطابق با نتایج نشان داده شده در این طیف، لایه‌ی بلوری حاوی آلومینیم و اکسیژن است. قطر بلورهای منفرد در شکل (٤- پ)، حداکثر به ٣٠٠ نانومتر می‌رسد، و در بیش‌تر موارد کم‌تر از ١٠٠ نانومتر است. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری تقریبی قطر ذرات کروی بر اساس مقیاس مندرج در تصاویر به‌دست آمده بوده است.

شکل (٤- ث) نشان‌گر ناحیه‌ی F در شکل (٤- ب) در بزرگ‌نمایی بالاتر است. در این تصویر، بلورهای منفرد به‌وضوح دیده می‌شوند. قطر برخی از این بلورها به ٠/٥ میکرومتر می‌رسد، امّا قطر آن‌ها در کل کم‌تر از ٣٠٠ نانومتر است. طیف EDS به‌دست آمده از یکی از بلورها در شکل (٤- ث) نشان داده شده است. در این طیف، بلورهای شبه کروی حاوی اکسیژن بوده و غلظت منیزیم در آن‌ها بیش از غلظت منیزیم در توده‌ی آلیاژ است.

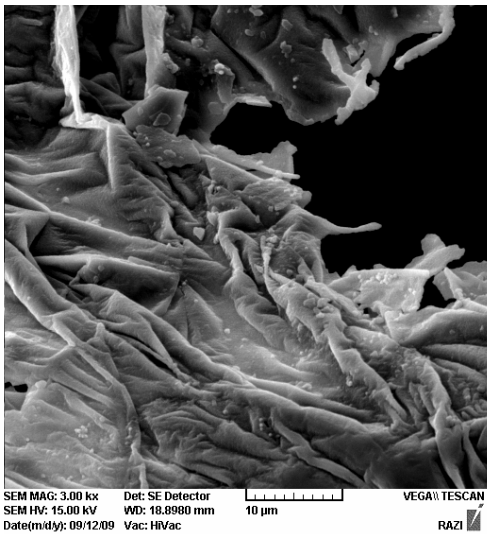
بخشی از ساندویچ اکسید- فلز- اکسید در آلیاژ Al-6Mg در شکل (٥- الف) نشان داده شده است. در این تصویر نیز مذاب حبس شده در بین لایه‌های اکسیدی و ساختار چین‌خورده‌ی سطح لایه‌ی اکسید زمان کوتاه مشاهده می‌شوند. ناحیه‌ی G در شکل (٤- الف) در بزرگ‌نمایی بالاتر در شکل (٥- ب) نشان داده شده است. در این تصویر، لایه‌ی اکسیدی عمدتاً دارای ساختار لایه‌ای است، البته بلورهای منفرد اکسیدی نیز به‌شکل پراکنده در سطح لایه‌ی اکسید قابل مشاهده است.

ناحیه‌ی H در شکل (٥- الف) با بزرگ‌نمایی

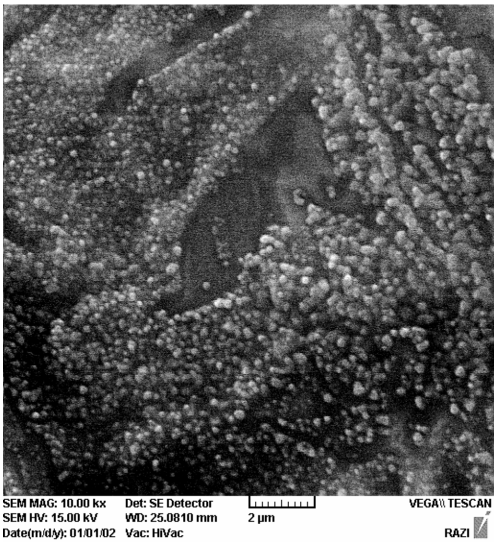
بالاتر در شکل (۵- پ) نشان داده شده است. در این تصویر، سطح ساندویچ اکسید- فلز- اکسید از بلورهای منفرد اکسیدی با تراکم بالاتر تشکیل شده است. نتیجه‌ی بررسی EDS در مورد یکی از این بلورها در شکل (۵- ت) ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزون بر وجود اکسیژن در آن غلظت منیزیم نیز بیش از غلظت منیزیم در توده‌ی مذاب است.



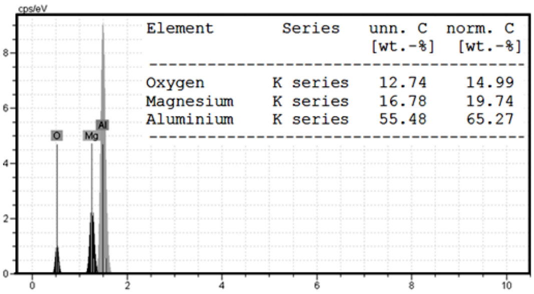
۵- الف



۵- ب



۵- پ



Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]
Oxygen	K series	12.74	14.99
Magnesium	K series	16.78	19.74
Aluminium	K series	55.48	65.27

۵- ت

شکل ۵ (الف): بخشی از ساندویچ اکسید- فلز- اکسید در آلیاژ Al-6Mg، (ب): ناحیه‌ی G در شکل الف با بزرگ‌نمایی بالاتر نشان‌دهنده‌ی ساختار لایه‌ای اکسید، (ج): ناحیه‌ی H در شکل الف با بزرگ‌نمایی بالاتر نشان‌دهنده‌ی تشکیل بلورهای شبه کروی در سطح، و (د): طیف EDS در مورد یکی از بلورهای شبه کروی

بحث و بررسی نتایج

برای شناسایی ترکیب شیمیایی لایه‌ی اکسیدی زمان کوتاه در نقاط مختلف سطح ساندویچ اکسید- فلز- اکسید در آلیاژهای Al-1Mg و Al-6Mg، ویژگی‌های ترمودینامیکی تشکیل محصولات اکسایش مذاب آلیاژ، مورفولوژی لایه‌ی اکسید در مناطق مختلف سطح ساندویچ و طیف‌های EDS تهیه شده از این

مناطق بررسی شدند.

تشکیل ترکیبهای Al_2O_3، MgO و $MgAl_2O_4$ در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم بهازای مصرف یک مول اکسیژن، در واکنشهای (۱) تا (۳) نمایش داده شده است. بر اساس گزارشهای موجود در زمینهی اکسایش بلند مدّت آلیاژهای آلومینیم- منیزیم، [8-4]، با وقوع واکنش بین لایهی اکسید منیزیم (MgO) تشکیل شده بر روی سطح مذاب با یونهای آلومینیم و اکسیژن، اسپینل تشکیل میشود. این فرایند زمانبر بوده و انجام آن در زمان کوتاه محتمل نیست. بنابراین، احتمال تشکیل اسپینل در تحقیق حاضر بررسی نشده است. بهجای آن، احتمال تقدّم تشکیل دو فاز اکسیدی Al_2O_3 و MgO حین اکسایش آلیاژ آلومینیم- منیزیم مذاب در شرایط معین با محاسبهی انرژی تشکیل آنها، بررسی شده است.

$$4/3Al_{(l)} + O_{2(g)} = 2/3Al_2O_{3(s)} \quad (۱)$$

$$2Mg_{(l)} + O_{2(g)} = 2MgO_{(s)} \quad (۲)$$

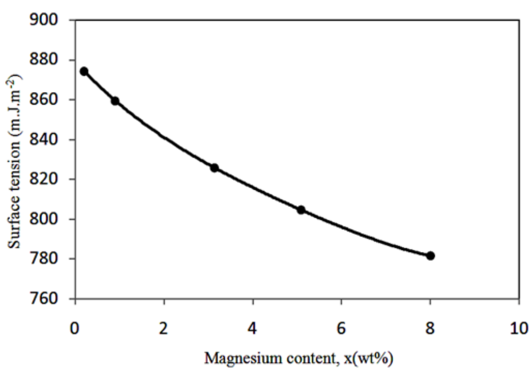
$$2/3MgO_{(s)} + 4/3Al_{(l)} + O_{2(g)} = 2/3MgAl_2O_{4(s)} \quad (۳)$$

برای محاسبهی انرژی تشکیل فازهای اکسیدی، به دادههایی مانند انرژی گیبس تشکیل استاندارد، دمای مذاب، فشار اکسیژن (معادل با یک پنجم فشار هوا) و اکتیویتهی فازهای اکسیدی و یونهای فلزی نیاز است. انرژی گیبس تشکیل استاندارد فازهای اکسیدی از نمودار الینگهام بهدست آمد. محاسبات ترمودینامیکی با توجه به شرایط آزمون، در دمای میانگین ۷۵۰ °C انجام شد. گفتنی است که فشار حباب معلق در مذاب با فشار هوای دمنده فرق داشت، بهعبارت دیگر، فشار هوای دمنده تنها به ورود هوا و تشکیل حباب درون مذاب کمک میکرد. فشار هوای حباب در تعادل با مجموع فشار هوای بالای مذاب و فشار ناشی از وزن مذاب در نظر گرفته میشود. بهبیان دیگر، برای آنکه حباب شکل پایداری درون مذاب بیابد، فشار داخل حباب با فشار خارجی وارد بر آن در تعادل قرار میگیرد. بهاین دلیل، برای محاسبهی فشار هوای درون حباب از رابطهی لاپلاس- یانگ بهشکل زیر استفاده شد [24]:

$$P_b - P = \frac{2\sigma}{R} \quad (٤)$$

در این رابطه، P_b و P بهترتیب فشار هوای درون حباب و فشار فاز مذاب (بر حسب پاسکال)، σ کشش سطحی مذاب اکسید شده (بر حسب ژول بر متر مربع) و R شعاع حباب (بر حسب متر) است. در محاسبات انجام شده، شعاع حباب بر اساس مشاهدات عینی برابر با ۰/۰۰۵ متر در نظر گرفته شد. کشش سطحی مذاب اکسید شده با استفاده از شکل (٦) و با تقریب مناسبی بهدست آمد. باید توجه داشت که بر اساس گزارشهای موجود [25]، اختلاف چندانی میان کشش سطحی مذاب اکسید شده در دو دمای ۷۰۰ °C و °C ۷۵۰ وجود ندارد، و این میتواند بر محاسبات انجام شده تأثیر منفی بگذارد. یادآوری میشود که فشار فاز مذاب در این شرایط با استفاده از معادلهی برنولی به شکل زیر محاسبه شد.

$$P = P_0 + \rho gh \quad (٥)$$



شکل ٦ تنش سطحی (σ) بهصورت تابعی از میزان منیزیم در گروهی از آلیاژهای آلومینیم- منیزیم که در دمای ۷۰۰ °C اکسید شده است [۲۵]

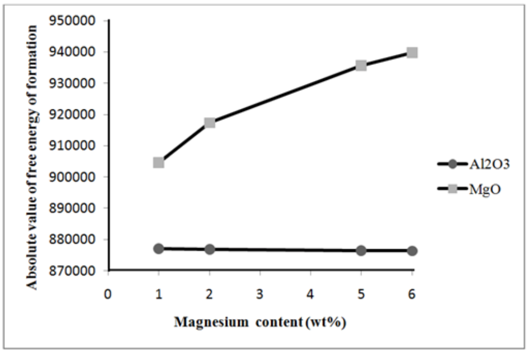
در رابطه‌ی فوق، P_0 فشار اتمسفر، ρ چگالی مذاب (بر حسب کیلوگرم بر متر مکعب) و h فاصله‌ی محل ورود مذاب به سیستم راه‌گاهی (حوضچه‌ی بارریز) تا محل حباب (بر حسب متر) است. با فرض محبوس شدن حباب درون نمونه، h در محاسبه‌ی فشار مذاب برابر با ۰/۲ متر در نظر گرفته شد. قابل ذکر است که مقدار h تأثیر چندانی در میزان فشار مذاب ندارد. در این محاسبات، اکتیویته‌ی آلومینیم و منیزیم مذاب با استفاده از رابطه‌ی Belton-Rao به‌شکل زیر محاسبه شد، و اکتیویته‌ی اکسیدها در آن ۱ در نظر گرفته شد.

$$\log a_{Mg} = \log X_{Mg} - 0.68(1 - X_{Mg})^3 \qquad (٦)$$

$$\log a_{Al} = \log(1 - X_{Mg}) - 1.02X_{Mg}^2 + 0.68X_{Mg}^3 \qquad (٧)$$

می‌دانیم که برای تشکیل یک محصول، انرژی تشکیل آن باید منفی باشد. هرچه انرژی تشکیل محصولی نسبت به محصولات دیگر منفی‌تر باشد (مقدار بزرگ‌تری داشته باشد)، احتمال تشکیل آن بیش‌تر خواهد بود. انرژی آزاد تشکیل ترکیب‌های Al_2O_3 و MgO منفی‌اند و در نتیجه، از دیدگاه ترمودینامیکی قابل تشکیل هستند، امّا تقّدم و تأخّر تشکیل آن‌ها به اندازه‌ی انرژی تشکیل آن‌ها، سینتیک واکنش و غلظت موضعی یون‌های منیزیم و آلومینیم در سطح مذاب وابسته است. مقدار مطلق انرژی آزاد تشکیل این ترکیب‌ها در شکل (۷) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انرژی تشکیل دو فاز اکسیدی در آلیاژ Al-1Mg نسبتاً به یک‌دیگر نزدیکند، به‌گونه‌ای که حتی می‌توانند با هم برای شکل‌گیری رقابت کنند. احتمال تشکیل اکسید منیزیم با افزایش غلظت منیزیم افزایش می‌یابد، در حالی‌که شانس تشکیل اکسید آلومینیم به‌میزان زیادی کم می‌شود. بنابراین، حضور هم‌زمان ترکیب‌های Al_2O_3 و MgO در آلیاژ Al-1Mg از نظر ترمودینامیکی میّسر است. گفتنی است که نتایج به‌دست آمده با مشاهدات وایت‌من و فری، [9]، مطابقت دارد.

همان‌طور که اشاره شد، لایه‌ی بلوری نسبتاً پیوسته که در شکل (٤- پ) مشاهده می‌شود، حاوی آلومینیم و اکسیژن است. بنابراین، این لایه اکسید آلومینیم می‌باشد. با این‌حال، تعیین نوع آن (α یا γ) با توجه به تجهیزات به‌کار برده شده در این تحقیق امکان‌پذیر نیست و نیاز به بررسی بیش‌تری دارد. غلظت بالاتر منیزیم در بلورهای منفرد (شکل ٤- ج) نسبت به توده‌ی آلیاژ Al-1Mg نشان می‌دهد که یون‌های Mg^{2+} از عمق مذاب به‌سمت سطح مذاب مهاجرت کرده و در آنجا اکسید شده‌اند. با در نظر گرفتن گزارش‌های قبلی، [8-4]، و غلظت بالاتر منیزیم در بلورها نسبت به توده‌ی آلیاژ و شکل کروی آن‌ها، انتظار می‌رود که ترکیب شیمیایی آن‌ها بلورها MgO باشد. بنابراین، با وقوع اکسایش کوتاه مدت آلیاژ Al-1Mg در شرایط ریخته‌گری امکان تشکیل اکسید آلومینیم در کنار اکسید منیزیم وجود خواهد داشت. این نتیجه پیش از این توسط وایت‌من و فری گزارش شده است [9].



شکل ۷ مقایسه‌ی انرژی آزاد تشکیل ترکیب‌های Al_2O_3 و MgO در دمای ۷۵۰ °C در فشار اکسیژن ۰/۲۲ اتمسفر

در بخشی از سطح ساندویچ اکسید- فلز- اکسید در آلیاژ Al-6Mg، بلورهای منفرد حاوی منیزیم (با غلظتی بیش از توده‌ی مذاب) مشاهده شد، و به‌نظر می‌رسد که ترکیب آن با توجه به مطالب ذکر شده MgO باشد. همان‌گونه که در شکل (۵- ب) مشاهده می‌شود، بیش‌تر مناطق بر روی سطح ساندویچ اکسید- فلز- اکسید دارای ساختاری لایه مانند هستند. در آلیاژهای منیزیم مانند AZ91 نیز ساختاری مشابه با ترکیب MgO مشاهده شده است [26]. بنابراین، به‌نظر می‌رسد که در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم با بیش از ۵ درصد وزنی منیزیم، ساختار لایه‌ی اکسیدی به ساختار لایه‌ی اکسیدی در آلیاژهای منیزیم نزدیک‌تر است.

نتیجه‌گیری

۱- نتایج این تحقیق نشان دادند که لایه‌ی بلوری اکسید آلومینیم در آلیاژ Al-1Mg در کنار ریزدانه‌های اکسید منیزیم تشکیل می‌شود. در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم با کم‌تر یا برابر با ۱ درصد وزنی منیزیم، امکان تشکیل اکسید آلومینیم در کنار اکسید منیزیم در شرایط ریخته‌گری وجود دارد.

۲- در آلیاژ Al-6Mg، ساختار لایه‌ای و ریزدانه‌ی اکسید منیزیم در سطح نمونه مشاهده شد. در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم در شرایط ریخته‌گری با ٦ درصد وزنی منیزیم و احتمالاً بیش از آن، اکسید منیزیم تشکیل می‌شود. انتظار می‌رود که با افزایش غلظت منیزیم، ساختار لایه‌ی اکسیدی به ساختار لایه‌ی اکسیدی در آلیاژهای منیزیم نزدیک شود.

مراجع

1. Thiele, W., ”Oxidation of melts of Al and of Al alloys”, *Aluminum*, 38, pp.707-715, (1962).
2. Bergsmark, E., Simensen, C. J., and Kofstad, P., ”The oxidation of molten aluminium”, *Mat. Sci. and* Eng. A, 120, pp.91-95, (1989).
3. Haginoya, I., and Fukusako, T., “Oxidation of molten Al-Mg alloys”, *Trans. of the Japan Inst. of Met.*, 24, pp. 613- 619, (1983).
4. Silva, M. P., and Talbot, D. E. J., “Oxidation of liquid Al-Mg alloys”, *Light Met.*,pp.1035-1040, (1989).
5. Drouzy, M., and Fontaine, D., “Oxidation of liquid aluminum and Al-Mg alloys”, *Rev. Met.*, 67, pp.775-781, (1970).
6. Ozdemir, O., Gruzleski, J. E., and Drew, R. A. L., ”Effect of low-levels of strontium on the oxidation behavior of selected molten aluminum–magnesium alloys”, *Oxid. Met.*, 72, pp.241-257, (2009).
7. Surla, K., Valdivieso, F., Pijolat, M., Soustelle, M., and Prin, M., “Kinetic study of the oxidation by oxygen of liquid Al–Mg 5% alloys”, *Solid State Ionics*, 143, pp.355-365, (2001).
8. Impey, S., Stephenson, D. J., and Nicholls, J. R., “A study on the effect of Mg additions on the oxide growth morphologies on liquid Al alloys”, *Mic. of Oxid*., 27, pp.238-244, (1989).

9. Wightman, G., and Fray, D. J., ”The dynamic oxidation of aluminum and its alloys”, *Met. Trans.* B, 14, pp.625-631, (1983).
10. Runyoro, J., Boutorabi, S. M. A., Campbell, J., ”Critical gate velocities for film-forming casting alloys: a basis for process specification”, *AFS Trans*, 37, pp.225-234, (1992).
11. Green, N. R., and Campbell, J., ”Influence of oxide film filling defects on the strength of Al-7Si-Mg alloy casting “, *AFS Trans*, pp.341-347, (1994).
12. Nyahumwa, C., Green, N. R., and Campbell, J., ”Effect of mold filling turbulence on fatigue properties of cast aluminum alloys”, *AFS Trans*, pp.215-223, (1998).
13. Nyahumwa, C., Green, N. R., and Campbell, J., ”Influence of casting technique and hot isostatic pressing on the fatigue of an Al-7Si-Mg alloy”, *Met. and Mat. Trans*. A, 32, pp.349-358, (2001).
14. Divandari, M., and Campbell, J., “A new technique for the study of aluminum oxide films”, *Aluminum Trans*, 2, pp.233-238, (2000).
15. Divandari, M., and Campbell, J., “Morphology of oxide films of Al-5Mg alloy in dynamic conditions in casting“, *Int. J. of Cast Met. Res*, 18, pp.1-6, (2005).
16. Divandari, M., and Campbell, J., “Oxide film characteristics of Al-7Si-Mg alloy in dynamic conditions in casting”, *Int. J. of Cast Met. Res*, 17, pp.1-6, (2004).

۱۷. آذرمهر، سید امیر، دیواندری، مهدی، عربی، حسین و نایبی، بهزاد، "تأثیر میزان منیزیم روی خصوصیات فیلم‌های اکسیدی در آلیاژهای آلومینیم- منیزیم"، انتشارات جامعه ریخته‌گران ایران، شماره ۹٤، ص۱۱-۲۱، (۱۳۸۸).

۱۸. نایبی، بهزاد، دیواندری، مهدی و نعیمی‌جمال، محمدرضا، "بررسی خصوصیات (ضخامت و مورفولوژی) فیلم‌های اکسیدی تشکیل‌شده در مذاب آلومینیم خالص"، انتشارات جامعه ریخته‌گران ایران، شماره ۹۲، ص۱۲-۱۹، (۱۳۸۸).

19. Campbell, J., "Castings", 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, (2003).
20. Campbell, J., ”Entrainment defects”, *Mat. Sci. and Tech*, 22, pp.127-145, (2006).
21. Wang, L., Rhee, H., Felicelli, S. D., Sabau, A. S., and Berry, J. T., “Oxide film and porosity defects in magnesium alloy AZ91”, *3rd Int. Symp. on Shape Casting* , pp.123-130, (2009).
22. Mirak, A., Davidson, C. J., and Taylor, J. A., “Characterisation of fresh surface oxidation films formed on pure molten magnesium in different atmospheres”, *Cor. Sci*., 52 , pp.1992-2000, (2010).
23. Mirak, A. R., Divandari, M., Boutorabi, S. M. A., and Campbell, J., “Oxide film characteristics of AZ91 magnesium alloy in casting conditions”, *Int. J. of Cast Met. Res*, 20, pp.215-220, (2007).
24. Bai, H., and Thomas, B. G., “Bubble formation during horizontal gas injection into downward-flowing liquid”, *Met. and Mat.* Trans. B, 32, pp.1143-1159, (2001).
25. Cordovilla, C. G., Louis, and E., Pamies, A., “The surface tension of liquid pure aluminium and aluminium-magnesium alloy”, *Jo. of Mat. Sci*., 21, pp.2787-2792, (1986).

26. Griffiths, W. D., and Lai, N. W., “Double oxide film defects in cast magnesium alloy”, *Met. and Mat. Trans.* A, 38, pp.190-196, (2001).